

T/JP03/00075

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

application as filed	
REC'D 04 APR 2003	
WIPO	PCT

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-001218

[ST.10/C]:

[JP2002-001218]

出 願 人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

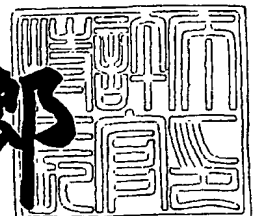
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3017443

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5787

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 19/05

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北本市下石戸下 4 7 6 三菱マテリアル株式会社
非鉄材料技術研究所内

【氏名】 菅原 克生

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076679

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100094824

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

【請求項2】 質量%で、Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%、C：0.05%以下を含有し、さらにMo：0.1～2%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

【請求項3】 質量%で、Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、さらにFe：0.05～1.0%およびSi：0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

【請求項4】 質量%で、Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、さらにMo：0.1～2%を含有し、さらにFe：0.05～1.0%およびSi：0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の組成を有するNi基合金からなることを特徴とする超臨界水プロセス反応容器用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は、例えば、産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸などの無機酸を含む超臨界水に対して優れた耐食性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応容器用部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

臨界点を越える温度／圧力下にある水（具体的には374℃／22.1MPaを越える温度／圧力下にある水）を超臨界水と呼んでおり、超臨界水は多様な物質を溶解する特性があり、この超臨界状態の水は非凝縮性の高密度ガス状態となり、常温では極めて溶解度が小さい無極性あるいは弱極性の物質（例えば、炭化水素化合物や気体）でも完全に溶解し、さらに酸素を加えることで、溶解した物質を酸化・分解させることができると言われている。

【0003】

産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質も例外ではなく、これら有機系有害物質を超臨界水に完全に溶解させ、さらに酸素を加えて有機系有害物質が超臨界水中で反応させることにより二酸化炭素、水のほかに塩酸などの無害物質に酸化分解される。このプロセスは、従来の焼却による処分方法と比べて、閉鎖系内で処理が可能のために排出物による環境汚染の恐れがなくなる。

【0004】

かかる超臨界水を反応溶媒として利用してPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化して無害化すると、高温・高圧（400～650℃、22.1～80MPa）の超臨界水中において分解・酸化後に生成される塩酸など無機酸と高濃度の酸素が共存する環境が生成されるところから、有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応容器の材料にはこうした無機酸含有超臨界水に対する耐食性が必要となる。

【0005】

そのため、超臨界水を使用したプロセス反応容器に使用される金属材料には、高耐食性で知られるNi基耐食合金が装置のプロセス反応容器材料として候補にあげられている。例えば、インコネル（商品名）625（ASTM UNS N06625で規定されており、その成分組成は、例えば、質量%でCr：21.0%、Mo：8.4%、Nb+Ta：3.6%、Fe：3.8%、Co：0.6%、Ti：0.2%、Mn：0.2%を含有し、残部：Ni+不可避不純物からなる）やハステロイ（商品名）C-276（ASTM UNS N10276で規定されており、その成分組成は、例えば、質量%でCr：15.5%、Mo：16.1%、W：3.7%、Fe：5.7%、Co：0.5%、Mn：0.5%を含有し、残部：Ni+不可避不純物からなる）などのNi基耐食合金が使用されている。

最近では、Cr含有量のさらに高いNi基合金が無機酸含有超臨界水に対して一層耐食性が優れているという報告もあり、MCアロイ（商品名）（成分組成は、例えば、質量%でCr：44.1%、Mo：1.0%、Mn：0.2%、Fe：0.1%、残部：Ni+不可避不純物からなる）といったNi-高Cr型合金が反応容器材として注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来Ni基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276は、塩酸を含む超臨界水に接触すると孔食が発生して耐食性が不十分であるため、有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応容器材に使用しても長期間操業が困難であった。また、MCアロイは、操業初期の塩酸を含む超臨界水に対する耐食性が十分であっても、相安定性が不十分であるために、使用温度において相変態が進行し、耐食性が劣化してしまうことから反応容器に使用しても長期間操業が困難であった。

【0007】

【課題を解決する手段】

そこで、本発明者らは、一層の長期操業を可能にするため、かかる無機酸含有

超臨界水環境において十分な耐食性を示しかつ400～650℃での相安定性に優れたNi基合金を得るべく鋭意研究を行った。

その結果、質量%（以下、%は質量%を示す）でCr：29～42%未満含有するNi基合金にTa：1超～3%と、Mg：0.001～0.05%と、N：0.001～0.04%と、Mn：0.05～0.5%を含有せしめ、さらに、必要に応じてMo：0.1～2%、Fe：0.05～1.0%およびSi：0.01～0.1%を1種または2種以上を含有し、残りがNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物としてのCを0.05%以下に調整した組成を有するNi基合金は、無機酸含有超臨界水環境における耐食性に優れかつ相安定性に優れているところから、このNi基合金を超臨界水を使用した有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応容器材に使用すると一層の長期操業が可能となる、という知見を得たのである。

【0008】

この発明は、かかる知見に基づいてなされたものであって、

(1) Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(2) Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%、C：0.05%以下を含有し、さらにMo：0.1～2%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(3) Cr：29～42%未満、Ta：1超～3%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、さらにFe：0.05～1.0%およびSi：0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に

対する耐食性に優れたNi基合金、

(4) Cr: 29~42%未満、Ta: 1超~3%、Mg: 0.001~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%を含有し、さらにMo: 0.1~2%を含有し、さらにFe: 0.05~1.0%およびSi: 0.01~0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(5) 前記(1)、(2)、(3)または(4)記載の組成を有するNi基合金からなる超臨界水プロセス反応容器用部材、に特徴を有するものである。

【0009】

次に、この発明のNi基合金の合金組成における各元素の限定理由について詳述する。

【0010】

Cr、Ta:

塩酸が混入する超臨界水環境では、CrとTaが同時に含有することにより耐食性が著しく向上するが、その場合、29%以上含有することが必要である。しかし42%以上含有するとTaとの組合せにおいて相安定性が劣化し、耐食性が低下することとなるのでCr含有量を29~42%未満に定めた。一層好ましくは、30~38%未満である。

同様にTaは1%を越えて含有することが必要であるが、3%を超えて含有するとCrとの組合せにおいて相安定性が劣化し、耐食性が低下するので好ましくない。したがって、Taの含有量を1超~3%（一層好ましくは1.1~2.5%）に定めた。

【0011】

NおよびMn:

NおよびMnを共存させることにより、相安定性を向上させることができる。すなわち、NおよびMnは母相であるNi-fcc相を安定化させ、第2層を析出しにくくする効果がある。しかし、Nの含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.04%を超えて含有すると窒化物を形成し無機酸含

有超臨界水環境における耐食性が劣化するためNの含有量を0.001~0.04%（一層好ましくは、0.005~0.03%とした。

同様に、Mnの含有量が0.05%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.5%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するため、Mnの含有量を0.05~0.5%（一層好ましくは、0.06%~0.1%）とした。

【0012】

Mg:

Mgも相安定性を向上させる成分であるが、その含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.05%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するため、Mgの含有量を0.001~0.05%（一層好ましくは、0.002%~0.04%）とした。

【0013】

Mo:

Moは、特に塩酸を含む超臨界水環境での耐食性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加するが、その場合、0.1%以上含有することで効果を示すが、2%を超えて含有すると相安定性が劣化する。従って、この発明のNi基合金に含まれるMoは0.1~2%に定めた。一層好ましくは0.1%超~0.5%未満である。

【0014】

FeおよびSi:

FeおよびSiは強度を向上させる効果があるので必要に応じて添加するが、Feは0.05%以上含有することで効果を示すものの、1%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、Feの含有量を0.05%~1%（一層好ましくは、0.1~0.5%）とした。

同様にSiは0.01%以上含有することで効果を示すものの、0.1%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、Siの含有量を0.01%~0.1%（一層好ましくは、0

、0.2～0.1%)とした。

【0015】

C:

Cは不可避不純物として含まれるが、Cが大量に含まれると結晶粒界近傍でCrと炭化物を形成し、耐食性を劣化させる。そのため、Cの含有量は少ないほど好ましく、不可避不純物に含まれるCの含有量の上限を0.05%と定めた。

【0016】

【発明の実施の形態】

いずれもC含有量の少ない原料を用意し、これらを通常の高周波溶解炉を用いて溶解し鑄造して厚さ:12mmのインゴットを作製した。このインゴットを1230℃で10時間均質加熱処理を施し、1000～1230℃の範囲内に保持しながら、1回の熱間圧延で1mmの厚さを減少させつつ、最終的に5mm厚とし、さらに1200℃で30分間保持し水焼入れすることにより固溶化処理を施したのち、表面をバフ研磨することにより、表1～3に示される成分組成を有する本発明Ni基合金板1～21、比較Ni基合金板1～11を作製した。さらに、表3に示される成分組成を有し、厚さ:5mm有する市販のNi基合金板1～3を用意した。

これら本発明Ni基合金板1～21、比較Ni基合金板1～11および従来Ni基合金板1～3をそれぞれ縦:10mm、横:50mmの寸法に切断して固溶化材試験片を作製した。

さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板1～21、比較Ni基合金板1～11および従来Ni基合金板1～3からなる試験片に550℃に1000時間保持の時効処理を施して時効材試験片を作製した。

【0017】

次に、ハステロイC-276管をオートクレーブとした流通型の腐食試験装置を用意した。この流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管の一端から高压ポンプにより試験溶液を圧入し、もう一端から試験溶液が出るようになっており、ハステロイC-276管の内部の試験溶液は所定の流量を確保できるよう

になっている。さらに Hastelloy C-276 管部に設けられたヒーターにより試験溶液が加熱されるようになっており、試験溶液を所定の温度に保持することができるようになっている。さらに、流通型の腐食試験装置における Hastelloy C-276 管の另一端から出た試験溶液は、減圧弁を経てリザーバタンクに回収されるようになっている。

【0018】

かかる流通型の腐食試験装置を用いて、下記の無機酸含有超臨界水模擬試験溶液に対する腐食試験を行った。

試験溶液として、流体温度：550℃、圧力：40MPa、溶存酸素量：8ppmの超臨界水に塩酸：0.05mol/kgを混合したPCBまたはダイオキシンを超臨界水で分解・酸化したときに生成されると予想される超臨界水溶液（以下、PCBまたはダイオキシン分解超臨界水模擬試験溶液という）を用意した。前記PCBまたはダイオキシン分解超臨界水模擬試験溶液を流通型の腐食試験装置における Hastelloy C-276 管に圧入し、Hastelloy C-276 管内部のPCBまたはダイオキシン分解超臨界水模擬試験溶液が流量：6g/minで流れるように制御して無機酸含有超臨界水環境を形成し、この環境下において前記本発明Ni基合金板1～21、比較Ni基合金板1～11および従来Ni基合金板1～3からなる固溶化材試験片を100時間保持することにより試験片の表面における孔食の有無を確認し、その結果を表1～3に示した。

【0019】

さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板1～21、比較Ni基合金板1～11および従来Ni基合金板1～3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持することにより時効材試験片の表面における孔食の有無を確認し、その結果を表1～3に示した。

【0020】

【表 1】

Ni基 合金板	成分組成 (質量%)										PCBまたはダイオキシン分 解超臨界水模擬試験溶液によ る腐食試験		
	Cr	Ta	Mg	N	Mn	Mo	Fe	Si	C#	Ni およ び不可避 不純物	固溶化材試験 片の孔食発生 の有無	時効材試験片 の孔食発生 の有無	
本 発 明	1	30.7	2.01	0.016	0.012	0.18	-	0.12	0.021	0.02	残部	無	無
	2	29.3	2.41	0.014	0.008	0.24	-	-	-	0.02	残部	無	無
	3	41.6	1.01	0.019	0.011	0.14	-	-	-	0.01	残部	無	無
	4	37.6	1.11	0.011	0.021	0.29	-	-	-	0.02	残部	無	無
	5	33.4	2.96	0.012	0.013	0.14	-	-	-	0.02	残部	無	無
	6	37.6	1.48	0.001	0.014	0.19	-	-	-	0.02	残部	無	無
	7	34.2	2.36	0.049	0.007	0.16	-	-	-	0.02	残部	無	無
	8	34.7	2.34	0.016	0.002	0.17	-	-	-	0.01	残部	無	無
	9	36.4	1.87	0.023	0.039	0.11	-	-	-	0.02	残部	無	無
	10	35.2	1.96	0.026	0.025	0.05	-	-	-	0.02	残部	無	無
	11	35.3	2.38	0.021	0.018	0.49	-	-	-	0.02	残部	無	無
	12	33.6	1.77	0.018	0.029	0.24	0.11	-	-	0.02	残部	無	無
	13	34.8	1.98	0.015	0.020	0.16	1.98	-	-	0.02	残部	無	無
	14	34.1	1.76	0.033	0.025	0.11	-	0.5	-	0.02	残部	無	無

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

【0021】

【表 2】

Ni基 合金板	成分組成 (質量%)										PCBまたはダイオキシン分 解超臨界水模擬試験溶液によ る腐食試験	
	Cr	Ta	Mg	N	Mn	Mo	Fe	Si	C#	Niおよび 不可避不純 物	固溶化材試験 の孔食発生 の有無	時効材試験片 の孔食発生 の有無
本 発 明	15	33.7	1.87	0.031	0.030	0.16	0.99	-	0.02	残部	無	無
	16	34.8	2.34	0.026	0.017	0.38	-	0.01	0.02	残部	無	無
	17	34.8	2.17	0.028	0.021	0.18	-	0.09	0.03	残部	無	無
	18	32.5	2.27	0.030	0.006	0.26	0.14	-	0.02	残部	無	無
	19	35.1	1.75	0.032	0.028	0.23	0.33	0.06	0.01	残部	無	無
	20	34.1	1.69	0.021	0.013	0.11	-	0.04	0.02	残部	無	無
	21	34.7	1.76	0.023	0.027	0.39	0.24	0.03	0.01	残部	無	無
比 較	1	28.5*	1.56	0.018	0.032	0.24	-	-	0.02	残部	有	有
	2	43.5*	1.86	0.015	0.035	0.21	-	-	0.02	残部	無	有
	3	32.5	-*	0.014	0.034	0.13	-	-	0.02	残部	有	有
	4	35.0	3.30*	0.017	0.022	0.27	-	-	0.01	残部	無	有
	5	36.2	1.83	-*	0.012	0.38	-	-	0.02	残部	無	有
	6	35.4	1.62	0.055*	0.015	0.22	-	-	0.02	残部	有	有
	7	35.7	1.45	0.022	-*	0.09	-	-	0.02	残部	無	有

*印は、本発明の組成範囲から外れていることを示す。

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

【0022】

【例 3】

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)										PCBまたはダイオキシシン分 解超臨界水模擬試験溶液によ る腐食試験	
	Cr	Ta	Mg	N	Mn	Mo	Fe	Si	C#	Ni およ び不可避 不純物	固溶化材試験 片の孔食発生 の有無	時効材試験片 の孔食発生 の有無
8	34.8	1.67	0.024	0.045*	0.37	-	-	-	0.01	残部	有	有
9	36.1	1.45	0.016	0.019	0.04*	-	-	-	0.01	残部	無	有
10	34.2	1.57	0.017	0.028	0.55*	-	-	-	0.02	残部	有	有
11	35.5	1.21	0.022	0.018	0.39	-	-	-	0.07*	残部	無	有
1	21.0	8.4	Co:0.6		0.2	-	3.8	Ta+Nb:3.6		残部	有	有
2	15.5	16.1	W:3.7, Co:0.5		0.5	-	5.7	-	-	残部	有	有
3	44.1	1.0	-		0.2	-	0.1	-	-	残部	無	有

*印は、本発明の組成範囲から外れていることを示す。
C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

【0023】

表1～3に示された結果から、本発明Ni基合金板1～21は、固溶化材試験片も時効材試験片も、従来Ni基合金板1および2に比べて孔食の発生がなく、耐

食性が優れていることが分かる。しかし、この発明から外れた比較Ni基合金板1～5の固溶化材試験片の耐食性および時効材試験片の耐食性のうち少なくとも1つの特性が劣っているので好ましくないことが分かる。

【0024】

【発明の効果】

上述のように、この発明のNi基合金は塩酸を含む超臨界水環境下において耐食性に優れ、一層長期間の使用が可能となり、PCBまたはダイオキシンの無害化処分などの環境産業上優れた効果をもたらすものである。

なお、この発明のNi基合金は、上述の如く、塩酸を含む超臨界水環境下で使用するが最も有効であるが、これに限定されるものではなく、硫酸、磷酸、フッ酸、硝酸を含む超臨界水環境や塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等塩化物塩を含む超臨界水環境、アンモニアを含む超臨界水環境でも使用可能であり、従って、宇宙関連廃棄物、原子力関連廃棄物、電子力関連廃棄物、一般産業廃棄物の処分用の超臨界水装置材料にも適用できる。

また、この発明のNi基合金を装置本体の反応プロセス容器として使用する際、外側をステンレス鋼等の強度用材料とし、内面にこの発明のNi基合金をクラッドやライニングしてもよい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸などの無機酸を含む超臨界水に対して優れた耐食性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応容器用部材を提供する。

【解決手段】 Cr: 29~42%未満、Ta: 1超~3%、Mg: 0.001~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%を含有し、さらに必要に応じてMo: 0.1~2%、Fe: 0.05~1.0%およびSi: 0.01~0.1%の内の1種または2種以上を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-001218
受付番号	50200009923
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 1月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 1月 8日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日	1992年 4月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名	三菱マテリアル株式会社